

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-106295

(43)Date of publication of application : 14.08.1980

(51)Int.Cl. C10L 3/00
C07C 1/20
C07C 9/04

(21)Application number : 54-013300 (71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 09.02.1979 (72)Inventor : KAWAGOE HIROSHI
MATSUDA SHINPEI

(54) PRODUCING METHANE-CONTAINING GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically and effectively produce a gas containing CH₄, H₂, CS₂ and CO without resort to hydrodesulfurization process, by preparing methanol as raw material and using a prescribed catalyst to reform the methanol by steam.

CONSTITUTION: Methanol and steam at the rate of about 0.5W5mol of water per gram atom of carbon of the methanol are caused to react with each other under pressure of about 1W100atm at 200W550°C in the presence of a catalyst, thereby producing a methane-containing gas. The catalyst comprises 10W95wt% of the first metal oxide which is CoO, NiO or their mixture, 2W50wt% of the second metal oxide which is La₂O₃, Ce₂O₃ or their mixture and the rest of Al₂O₃. An aluminum-containing precipitate is produced. A precipitate containing the second metal is then produced. A precipitate containing the first metal is then produced. The first and second metals and aluminum in these three precipitates are converted into the metal oxides. The catalyst is thus manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 公開特許公報 (A)

⑫ 特許出願公開
昭55-106295

⑬ Int. CL³
C 10 L 3/00
C 07 C 1/20
9/04

識別記号
厅内整理番号
7731-4H
7009-4H
6640-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)8月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ メタン含有ガスの製造方法

⑯ 発明者 松田臣平

日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 特許出願 昭54-13300

⑱ 出願人 株式会社日立製作所

⑲ 発明者 川越博

東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 代理人 弁理士 中本宏

明細書

1. 発明の名称 メタン含有ガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタノールと水蒸気を約0.5~5モル水/メタノールの比率1グラム原子の割合で触媒の存在下約1~100気圧の圧力及び約200~550℃の温度で反応させることからなり、かつ触媒が(a)酸化ニッケル、酸化コバルト及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第1の金属酸化物1.0~9.5重量%、(b)酸化ランタン、酸化セリウム及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第2の金属酸化物2~5.0重量%及び(c)アルミナ残部から実質的になり、かつ触媒が、アルミニウム塩溶液にアルカリ性物質溶液を加えてアルミニウムを含有する沈殿物を生成させ、この第1段階の沈殿物と第2の金属塩の混合物にアルカリ性物質溶液を加えてアルミニウム含有沈殿物上に第2の金属含有沈殿物を沈殿させ、第1の金属塩と第2段階の沈殿物の混合物にアルカリ

性物質溶液を加えて第2の金属含有沈殿物上に第1の金属含有沈殿物を沈殿させ、上記の3段階の操作から得られた触媒沈殿物を回収し、次いで沈殿物中の第1及び第2の金属及びアルミニウムを金属酸化物に転化させることからなる方法により製造されたものであることを特徴とするメタン含有ガスの製造方法。

(2) 第1の金属、第2の金属及びアルミニウムの塩が硝酸塩である特許請求の範囲第(1)項記載のメタン含有ガスの製造方法。

(3) 第3段階における第2段階の沈殿物への第1の金属の添加を生成混合物の溶液のpHが6.0~8.0になるように調整して行なう特許請求の範囲第(1)項記載のメタン含有ガスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタン含有ガスの製造方法に関し、詳しくは、メタノールを原料としてこれを水蒸気改質することにより水素脱炭工程の必要なく経済的かつ効率的にメタン、水素、二酸化炭素

(1)

(2)

及び一酸化炭素を含有するガスを製造する方法に関する。

近年、エネルギー不足の問題が世界に及ぶようになつて、メタノールが天然資源に極めて近いエネルギーとして脚光をあびてきており、原料利用法の面から種々の検討がなされている。

メタノールを唯一の原料として高熱熱量の燃料ガスを製造する場合、そのプロセスにおいて、従来から使用されてきた脱硫工程を必要とせず、又、メタノールはその生産、貯蔵及び輸送が簡単であり、又、石油系炭化水素類に比べて化学組成が簡単で有害不純物を含まないため、基本的には燃料ガスの製造に適している。

ところで、炭化水素油を水蒸気改質して、メタン(CH_4)、水素(H_2)、二酸化炭素(CO_2)及び一酸化炭素(CO)を製造する水蒸気改質法としては、高温外熱式及び低温外熱式の2つの方法が用いられており、その構成は、水添脱硫工程、水添空改質工程及びメタン化工程からなっている。このうち、高温外熱式方法では、反

(3)

を空気によつて調節できるが、他方、空気の供給により生成ガスの密度が高くなりすぎるので、生成ガスからかなりの量の CO_2 を除去しなければならない。又、空気の供給によつて、反応器からの生成ガスの排出温度が高くなりすぎるので、 CO の転化工程が必要であり、更には、転化反応における発熱が非常に高いため触媒の焼結が問題となる。このようを問題を解決する方法として、メタノールと水蒸気を断熱性のある反応炉に導入して反応させ、それにより生成したガスを反応炉から排出した後に冷却して生成ガス中の CO 含有量を少なくする方法(特開昭53-355702号公報参照)も提案されている。

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、水添脱硫工程その他の面倒な工程を省き、効果的かつ経済的に燃料ガスとして有用なメタン含有ガスを製造することができるメタン含有ガスの製造方法を提供することである。

(5)

応器出口の温度が700℃であり、生成ガスは CO 及び H_2 に富んでいる。

これらの改質法においては、通常ニッケル触媒が使用されている。(例えは特公昭44-17737号公報及び特公昭40-11047号公報参照) 水蒸気改質用ニッケル触媒は、原料炭化水素中の硫黄化合物により急速に板障するため、水蒸気改質工程の前段には水添脱硫装置が必要とされている。しかしながら、水添脱硫に用いられる触媒は、水添性能を高めるために、硫化処理という厄介な操作を行なう必要があり、又、水添ガス中の H_2 濃度及び CO 、 CO_2 濃度に大きく影響し易い。そのため、種々の方法が考案されているが未だに解決されていない。

又、メタノールと水蒸気を接触反応させて燃料ガスを得る方法として、アルミナを担体とするニッケル触媒を用い、メタノール、水蒸気及び空気を約500℃で導入して反応させることが知られている。この場合、特にガスの発熱量

(4)

本発明につき概説すれば、本発明のメタン含有ガスの製造方法は、メタノールと水蒸気を約0.5~5モル水/メタノールの割合:グラム原子の割合で触媒の存在下約1~100気圧の圧力及び約200~550℃の温度で反応させることからなり、かつ触媒が(i)酸化ニッケル、酸化コバルト及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第1の金属酸化物1.0~9.5重量%、(ii)酸化ランタン、酸化セリウム及びそれらの混合物から成る群から選ばれる第2の金属酸化物2~5.0重量%及び(iii)アルミニナ残部から突貫的になり、かつ触媒が、アルミニウム塩溶液にアルカリ性物質溶液を加えてアルミニウムを含有する沈殿物を生成させ、この第1段階の沈殿物と第2の金属塩の混合物にアルカリ性物質溶液を加えてアルミニウム含有沈殿物上に第2の金属含有沈殿物を沈殿させ、第1の金属塩と第2段階の沈殿物の混合物にアルカリ性物質溶液を加えて第2の金属含有沈殿物上に第1の金属含有沈殿物を沈殿させ、上記の3段階の操作から

(6)

得られた触媒沈殿物を回収し、次いで沈殿物中の第1及び第2の金属及びアルミニウムを金属酸化物に転化させることからなる方法により製造されたものであることを特徴とするものである。

本発明者等は、従来技術を検討し、新プロセスの開発という観点に立つて研究を進めた結果、原料として炭化水素油の代わりにメタノールを使用することにより水蒸気脱硫工程を省くことができることを見出し、又、水蒸気改質工程における触媒及びその製造方法につき検討を重ねた結果、酸化ニッケル、酸化コバルト及びそれらの混合物から成る群から選ばれた第1の金属酸化物（以下単に第1の金属酸化物という）-アルミナ系触媒に酸化ランタン、酸化セリウム及びそれらの混合物から成る群から選ばれた第2の金属酸化物（以下単に第2の金属酸化物という）を添加した触媒が優れた性能を有し、更にその製造に当り、アルミナ、第2の金属酸化物及び第1の金属酸化物を3段階に分けて沈殿さ

(7)

以下では炭素が析出し易く耐熱性が低下し、50重量%以上でも効果は余り変わらず価格の面から不利である。又、触媒成分の残部はアルミナであるが、これは、少量のジルコニア、チタニア及びマグネシア等の通常触媒担体に使用されるものを含有していてもよい。

本発明における触媒は3段沈殿法によつて製造することにより特にその性能が発揮されるが、その製造法の概要を $\text{NiO-La_2O_3-Al_2O_3$ 触媒を例にとって以下説明する。

アルミニウム塩選ましくは硝酸アルミニウムを脱イオンした水又は蒸留水に溶解する。この溶液を攪拌しながら、アルカリ性物質例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又はアンモニア水等の溶液を滴下し、アルミニウムを実質的に完全に沈殿させる。この時のpHは5.0～7.0の範囲が多い。次に、このアルミニウムの沈殿物を含む溶液に、ランタン塩選ましくは硝酸ランタンの溶液を添加し、再び攪拌しながら前記アルカリ性

(9)

せる方法をとることにより、画期的なメタノールの水蒸気改質用触媒が得られることを見出して本発明に到達したものである。

本発明における触媒が所謂ニッケル-アルミナ系触媒に比べて性能が優れている理由は、第1の金属酸化物とアルミナの中間に第2の金属酸化物が介在し、例えばニッケルアルミナートの生成を抑制するだけではなく、第2の金属酸化物は水蒸気改質反応中に起る炭素析出を抑制する働きを有するためであると考えられ、又、第2の金属酸化物は、耐熱性が高いので長時間高温にさらされても焼結を起し難いためと考えられる。

本発明における触媒成分の組成は、前記したように、第1の金属酸化物10～95重量%選ましくは20～80重量%とし、第2の金属酸化物2～50重量%選ましくは5～20重量%とする。第1の金属酸化物の含有量が10重量%以下又は95重量%以上では触媒活性が低下し、又、第2の金属酸化物の含有量が2重量%

(8)

物質の溶液を滴下してランタンを実質的に完全に沈殿させる。この時の最終pHは6.0～8.0の範囲であればよい。このアルミニウムとランタンの沈殿物を含む溶液に、ニッケル塩選ましくは硝酸ニッケルとアルカリ性物質を同時に添加する。この時の最終pHは6.0～8.0の範囲であればよい。以上の3段沈殿工程における溶液の温度は、室温～100°Cの範囲選ましくは70°C±10°C程度がよい。

得られたニッケル、ランタン及びアルミニウムの沈殿物は水洗により十分に洗浄する。アルカリ性物質を用いた場合、水洗によりこれらが0.5重量%以下となるよう水洗する。水洗後、脱水してケーキ状の沈殿物を得る。この沈殿物を触媒に成形するには通常の触媒の製造法によればよい。一例を挙げれば、沈殿物を100～400°Cで乾燥し、粉碎後、グラファイトを添加して、打綱成形し、最終的には350～450°Cで焼成することにより触媒製造が完成する。この触媒はメタノールの水蒸気改質に供しては

(10)

還元雰囲気下で還元されて使用される。

次に、本発明の方法にしたがつてメタノールの水蒸気改質により CH_4 、 H_2 、 CO 及び CO_2 を含有するガスを製造するには、添付図面に示す工程をとる。すなわち、図面は本発明の一具体例を示した工程概略図であり、1は原料メタノール、2は水蒸気、3は加熱器、4は水蒸気改質塔、5はメタン化塔、6は脱炭塔、7は脱水塔、8は製品ガス、9は水蒸気循環管路を示す。原料メタノール1は、水蒸気改質塔4から水蒸気循環管路9を通して送られてくる生成ガスの一部及び水蒸気2と混合され、加熱器3で加熱されて水蒸気改質塔4に導入される。水蒸気改質塔4には、3段沈殿法により調製された $\text{NiO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が充填されている。水蒸気改質塔4では、メタノールと水蒸気の反応により CH_4 、 H_2 、 CO_2 及び CO が生成する。生成ガスの一部は水蒸気循環管路9を通じて再び水蒸気改質塔4に循環される。生成ガスは、次いでメタン化塔5に導入され、メタン化塔5中の

(11)

り炭素析出のトラブルを招くことがある。水蒸気改質反応を行なう圧力は1～100気圧とするのが適当である。又、水蒸気の原料メタノールに対する割合は、メタノールの炭素1グラム原子当り水のモル数（以下単に H_2O モル／メタノールという）を0.5～5.0モルましくは1.0～4.0モルとする。この割合が0.5モル以下では反応熱が大き過ぎてメタン濃度の減少及び触媒の焼結が起る。又、との割合が5.0モル以上では水蒸気量が多くなるので、熱効率が低下して経済的に不利である。原料メタノールの線速度は5.0～20.0 $\text{m}/\text{cm}^2 \cdot \text{時}$ とし、水蒸気の原料メタノールに対する割合は、メタノールの炭素1グラム原子当り水素0.01～1.0モルとするのが適当である。又、との割合が、1.0モル以上では循環ガス量が多くなるので不適当であり、0.01モル以下では水蒸気改質活性が低下する。

以上の条件によりメタノールを水蒸気改質することにより、水蒸気脱水工程を省いて経済的か

(13)

触媒の作用により生成ガス中のメタン濃度が高められる。なお、メタン化塔5に使用される触媒は特に限定されず、通常用いられるニッケル～アルミニナ触媒でよい。メタン化塔5を出た生成ガスは、脱炭塔6及び脱水塔7を通して製品ガス8となる。

なお、上記したように、本発明においては、水蒸気改質塔4で生成した生成ガスの一部を循環して使用するが、これは、生成ガス中に含まれる水素により水蒸気改質塔4中に充填された触媒の酸化による劣化を防止するためである。

水蒸気改質用触媒は、使用前には触媒成分が酸化物の形態をしているので、還元操作を行なつて酸化物を還元金属の形にする。還元には水素含有ガスを用い、還元温度約500℃、還元圧力約1～100気圧で数時間～数日間行なう。

水蒸気改質反応を行なう温度は200～550℃頃ましくは250～450℃である。200℃以下では触媒活性が十分でなく、550℃以上では反応生成ガス中のメタンの熱分解等によ

(12)

つ効果的にメタン含有ガスを製造することができる。

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。なお、実施例における生成ガスは、冷却後、水トラップ及び圧力調整器を経て、ガスクロマトグラフによりその組成分析を行なつた。又、水蒸気改質反応は熟熱反応であるから、反応が断熱的に行なわれれば触媒層内で温度分布を生ずる。この温度分布を測定することにより、反応ゾーン（触媒層入口から最高温度部すなわち反応終了点までの距離）を知ることができ。性能の良い触媒は反応ゾーンが短く、触媒劣化に伴つて反応ゾーンは出口側に向つて移動するが、性能のよい触媒は反応ゾーンの移動速度が小さい。以下の実施例ではこの反応ゾーン移動速度により水蒸気改質性能の評価を行なつた。

実施例1

1. 水蒸気改質触媒の調製

(14)

硝酸アルミニウム 7.36 g を蒸留水 1 L に溶解して A 液とし、硝酸ランタン 1.33 g を蒸留水 0.3 L に溶解して B 液とし、硝酸ニッケル 1.364 g を蒸留水 1 L に溶解して C 液とした。

次いで、A 液に炭酸カリウムの溶液を攪拌しながら滴下して pH を 6.0 まで上げてアルミニウムを沈殿させた。

このアルミニウムの沈殿物を含む溶液に B 液を添加し、更に炭酸カリウムの溶液を滴下して pH を 7.5 まで上げてランタンを沈殿させた。

このランタンとアルミニウムの沈殿物を含む溶液に C 液と炭酸カリウムの溶液を pH 7.5 に調節しながら同時に滴下し、最終的に pH を 7.5 とした。

以上の沈殿操作は 70 ± 10 °C の温度で行なつた。

得られたニッケル、ランタン及びアルミニウムの沈殿物を蒸留水で十分に洗浄した後で鉛過した。このケーキ状の沈殿物を 110 ~ 130 °C で 8 時間乾燥した。このものを 3.2 メッシュ

(15)

比較例 1

硝酸アルミニウム 7.36 g、硝酸ランタン 1.33 g 及び硝酸ニッケル 1.364 g を水 2 L に溶解した。この溶液に炭酸カリウムの溶液を攪拌しながら滴下して pH を 7.5 まで上げ、ニッケル、ランタン及びアルミニウムを同時に沈殿させた。以下実施例 1 と同様にして触媒を調製し、実施例 1 と同一の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。その結果、反応ゾーンの平均移動速度は 2.22 mm / 時であつた。

比較例 2

硝酸アルミニウム 7.36 g と硝酸ニッケル 1.364 g を水 2 L に溶解した。この溶液を攪拌しながら炭酸カリウムの溶液を滴下して pH を 7.5 まで上げて、ニッケルとアルミニウムの沈殿物を得た。この沈殿物を水洗、鉛過後、これに、硝酸ランタン 1.33 g を水 0.3 L に溶解した溶液を添加し、ニードルでよく混練した。乾燥工程以降は実施例 1 と同様に操作して触媒を調製した。この触媒を用いて実施例 1 と同一

(17)

以下に粉碎した後、打継機により径 6 mm、長さ 6 mm の円柱状に成形した。成形品を 450 °C で 2 時間焼成して触媒を調製した。この触媒は NiO を 7.0 重量%、La₂O₃ を 1.0 重量%、Al₂O₃ を 2.0 重量% 含有する。

B. メタノールの低温水蒸気改質

装置は高圧流通式の実験装置であり、原料メタノールは高圧ポンプにより、水蒸ガスは高圧ポンペより反応管に送つた。反応管内径は 4.4 mm、長さは 690 mm でその中央部に前記触媒 4 g を充填した。反応ができるだけ断然的に行なうために、反応管をアルミナ布で厚さ約 6.0 mm に巻いた。触媒は、使用に先立ち水素を流しながら 500 °C で 5 時間還元した。下記反応条件下に 10 時間の低温水蒸気改質を行なつた。

反応圧力 2.5 気圧

入口温度 250 °C

H₂O モル/メタノール 2.0

その結果、反応ゾーンの平均移動速度は 1.10 mm / 時であつた。

(18)

の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。その結果、反応ゾーンの平均移動速度は 2.59 mm / 時であつた。

比較例 3

硝酸アルミニウム 7.36 g と硝酸ランタン 1.33 g を水 1 L に溶解し、この溶液に炭酸カリウムの溶液を滴下して pH を 6.5 まで上げてアルミニウムとランタンを沈殿させた。このアルミニウムとランタンを含む溶液に、硝酸ニッケル 1.364 g を水 1 L に溶解した溶液を添加し、更に炭酸カリウムの溶液を滴下して pH を 7.5 まで上げた。水洗工程以降は実施例 1 と同様にして触媒を調製した。この触媒を用いて実施例 1 と同一の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。その結果、反応ゾーンの平均移動速度は 2.92 mm / 時であつた。

以上実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 の水蒸気改質性能比較を第 1 表に示す。

(18)

第 1 表

例	反応ゾーンの長さ (mm)		反応ゾーンの 平均移動速度 (mm/時)
	1時間後	10時間後	
実施例 1	500	599	1.10
比較例 1	550	750	2.22
* 2	630	843	2.59
* 3	710	973	2.92

第 1 表から明らかなように、沈殿法の異なる比較例の場合に比し、本発明による 3 段沈殿法を用いた実施例の場合の方が、反応ゾーンの平均移動速度が小さく触媒の性能が優れている。

比較例 4

硝酸アルミニウム 16.5 g と硝酸ニッケル 20.3 g を水 3 mL に溶解し、この溶液に炭酸カリウムの溶液を滴下して pH を 2.5 まで上げてニッケルとアルミニウムを同時に沈殿させた。水洗工程以降は実施例 1 と同様の操作により触媒を調製した。この触媒は NiO を 7.0 質量%、

(19)

Al₂O₃ を 5.0 質量% の割合で含有する。この触媒を用いて実施例 1 と同一の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつたところ、反応ゾーンの長さは 1 時間後 8.25 mm、10 時間後 12.82 mm で、反応ゾーンの平均移動速度は 5.30 mm/時と大きかつた。この結果から、従来のニッケル・アルミナ系触媒では良好な結果が得られないことがわかる。

実施例 2

実施例 1 と同様の操作により、触媒の組成(質量%)を下記のようにして 5 種類の触媒を調製した。

1	NiO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	*** 7.0-5-5
2	*	*** 8.0-5-1.5
3	*	*** 7.0-5-2.5
4	*	*** 4.0-1.0-3.0
5	*	*** 4.0-1.0-5.0

これらの触媒を用いて実施例 1 と同一の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。その結果、得られた反応ゾーンの平均移動速度を

(20)

総じて第 2 表に示す。

第 2 表

地	反応ゾーンの長さ (mm)		反応ゾーンの 平均移動速度 (mm/時)
	1時間後	10時間後	
1	51.0	64.5	1.50
2	53.0	63.8	1.20
3	51.0	61.5	1.17
4	52.0	64.8	1.33
5	53.0	67.2	1.58

第 2 表から明らかなように、金属酸化物の組成比を本発明の範囲内で変化させた場合、いずれも良好な結果が得られる。

実施例 3

下記触媒組成(質量%)を用い、実施例 1 と同様の操作により 3 種類の触媒を調製した。

6	NiO-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	*** 7.0-1.0-2.0
7	CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	*** 7.0-1.0-2.0
8	CeO ₂ -CeO-Al ₂ O ₃	*** 7.0-1.0-2.0

(21)

これらの触媒を用いて実施例 1 と同一の実験条件で 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。得られた結果を総じて下記第 3 表に示す。

第 3 表

地	反応ゾーンの長さ (mm)		反応ゾーンの 平均移動速度 (mm/時)
	1時間後	10時間後	
6	55.0	62.1	1.66
7	54.0	70.0	1.78
8	54.0	70.6	1.84

第 3 表から明らかなように、本発明において、NiO の代わりに CeO₂ を、La₂O₃ の代わりに CeO₂ を使用しても良好な結果を得ることができる。

実施例 4

実施例 1 におけると同じ触媒を用い、H₂O モル/メタノールの比を変え、実施例 1 と同様にして 10 時間の水蒸気改質反応を行なつた。メタノールの線速度は 5.00 g/cm³ · 時とした。反応ゾーンの平均移動速度、生成ガス組成及び

(22)

ガス発熱量につき得られた結果を第4表に示す。

第4表

地 点	馬力モル メタノール 移動速度 (m/時)	反応器出口ガス組成 (乾燥ベース容量%)				ガス発熱量 (瓦カロリー/ Nm ³)	
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
9	1.0	1.24	29.36	1.25	18.39	51.19	5800
10	2.0	1.10	54.9	1.26	18.89	44.94	5400
11	4.0	1.30	33.72	0.42	12.26	48.68	5700

第4表から、本発明の条件下(水蒸気量)で約50容量%のメタンを含有する高発熱量のガスが生成されることが明らかである。

以上説明したように、本発明によれば、水蒸気工程その他の面倒な工程を省き、経済的かつ好性能でメタノールから燃料ガスとして有用なメタン含有ガスを製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一具体例を示した工程概略図である。

1 *** 原料メタノール 2 *** 水蒸気

(23)

(24)

